

Partial Translation of
Japanese Unexamined Patent Publication No. 61-73849

The present inventors made energetic considerations to provide an alloy, in which the current is liable to leak even under the destroyed condition of super conductivity, that is, an alloy having high electric conductivity. The present inventors then discovered that the object mentioned above can be solved by means of solidifying a Cu-based alloy having a particular composition. The alloy thus provided has such a structure that fine minority-phase metal-particles are uniformly dispersed. The present invention was thus completed.

The Cu-based alloy according to the present invention consists of from 1 to 10 atomic % of at least one selected from the group consisting of Pb, Bi, Tl, Li and Fe, and Cu essentially in balance, and has a structure that fine minority-phase metal-particles are uniformly dispersed in the matrix.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-73849

⑬ Int. Cl.⁴
C 22 C 9/00

識別記号

庁内整理番号
6411-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 Cu基超伝導合金

⑯ 特 願 昭59-196352

⑰ 出 願 昭59(1984)9月19日

⑱ 発 明 者	増 本 健	仙台市上杉3の8の22
⑱ 発 明 者	井 上 明 久	仙台市川内亀岡町68
⑱ 発 明 者	矢 野 暢 芳	宇治市宇治里尻32
⑱ 発 明 者	松 崎 邦 男	白石市大蔵沢字稲荷山1-3
⑰ 出 願 人	増 本 健	仙台市上杉3の8の22
⑰ 出 願 人	ユニチカ株式会社	尼崎市東本町1丁目50番地
⑲ 代 理 人	弁理士 児玉 雄三	

明 細 書

1. 発明の名称

Cu基超伝導合金

2. 特許請求の範囲

(1) Pb, Bi, Tl, Li, Feからなる群より選ばれた少なくとも1種が1~10原子%で、残部が実質的にCuよりなり、かつ母相中に微細な第2相金属粒子が均一に分散してなる組織を有するCu基超伝導合金。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、母相中に微細な第2相金属粒子が均一に分散してなる組織を有する超伝導特性に優れたCu基合金に関するものである。

従来、超伝導材料としては、Nb₃Sn, V₃Ga, NbTi合金等がよく知られている。しかし、これらの超伝導化合物は脆く、実用上あるいは製造上種々の問題点が残されている。その問題点としては、例えば線材化の困難性等があげられる。

すなわち、超伝導特性を利用した種々の用途、

例えば超伝導コイルや機器部品の用途において線材条の超伝導材料が望まれている現在、製造及び加工等成型が容易で、かつ超伝導特性の優れた材料が好ましい。

従来、上記の目的を達しようとした試みで、母材の加工性を利用し、近接効果により超伝導特性を向上させようとした材料の報告にシーエッチ、ジェイ、ロー アンド イー、ロー；ゼット、フイジック (ch. J. Raub and E. Raub ; Z. Physik) 186 (1965), 310 がある。この報告では、鑄造材のTc (超伝導遷移温度) が低いため、さらに焼入れ時効させ、焼入れ時効により向上したTcとPb粒子との関係を示している。また、Cu-Nb 合金等においても同様の研究がなされている。しかしながら、これらは最適の熱処理条件を施してはじめて良好なTcを示しており、しかもPb及びNb粒子が熱処理によって粒界に析出しており、機械的性質を著しく劣化させる。すなわち、これらの報告においては、母材の良好な加工性とPb粒子の近接効果から、加工性に優れ、さらには超伝導特性にも優

れた材料を得ようとしたわけであるが、鑄造材では加工性は優れているが、超伝導特性は低く、さらに焼入れ時効を行うと、超伝導特性は向上するが、加工性が非常に低下してしまうということで所期の目的は全く達せられておらず、また T_c が1~2 K程度では用途は全くなかった。

さらに、一般の超伝導材料は超伝導状態が壊れた時に大電流が流れるために異常に発熱し、周囲の液体Heガスを沸騰させ、気化したHeガスにより爆発を起こす等の危険がある。このような理由により、できるだけ超伝導材料の導電率は高いことが望ましい。

一方、第2相金属粒子分散型 Al-Pb系合金を液体急冷法により急冷凝固して得、得られた合金材料の超伝導特性を検討した発表がある(日本金属学会：春期大会 一般概要(1984年4月)P169)。この報告によると、約40nm粒径の微細なPb粒子を母相中に均一に分散させることが可能で、超伝導特性も向上していた。しかし、Al基合金であるために導電率は十分満足すべきものではなかった。

母相中の第2相金属粒子が均一に分散しなくなるため、 T_c が非常にばらつくようになり、しかも機械的強度も低下する。

また、本発明の合金にAl, Si, Snからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を4~17原子%(Snは3~15原子%)、好ましくは5~10原子%添加すると、第2相金属粒子の粒径の均一性及び分散状態は良好のままで、母相を強化し、機械的性質を向上させる効果や耐摩耗性を改善する効果がみられる。特に、超伝導合金に優れた機械的性質、例えば高い強度を与えるということは、リード線、センサーとして利用する場合にテンションをかけるが、この工程が支障なく、大変容易に行えるというメリットを有しており、さらに構造材料として利用することもできる。

本発明の合金を製造するには、前記合金組成を用い、雰囲気中もしくは真空中で加熱熔融し、これを急冷凝固させればよい。その急冷方法としては種々あるが、例えば液体急冷法として知られる片ロール法、双ロール法及び回転液中紡糸法等が

本発明者らは、超伝導状態が壊れた場合にも電流をリークしやすい、すなわち導電率が高い合金を提供することを目的として鋭意検討した結果、特定の組成からなるCu基合金を急冷凝固させると、上記の目的が達成され、微細な第2相金属粒子が均一に分散してなる組織を有する合金が得られ、得られた合金が超伝導特性に優れたCu基合金であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明はPb, Bi, Tl, Li, Feからなる群より選ばれた少なくとも1種が1~10原子%で、残部が実質的にCuよりなり、かつ母相中に微細な第2相金属粒子が均一に分散してなる組織を有するCu基超伝導合金である。

本発明の合金について説明すると、Pb, Bi, Tl, Li, Feからなる群より選ばれた少なくとも1種が1~10原子%であることが必要であり、特に2~5原子%であることが好ましい。Pb, Bi, Tl, Li, Feからなる群より選ばれた少なくとも1種が1原子%未満の場合には、 T_c が1.5K以下と非常に低く、また10原子%を超える場合には、得られる合金の

特に有効である。これら片ロール法、双ロール法では薄帯材料が、回転液中紡糸法では細線材料が容易に連続的に、しかも低コストで製造することが可能である。

本発明の合金は、溶湯状態では偏析が全くなく、完全に合金化しているが、これを適当な速度で急冷凝固化することにより、例えば母相中に粒径が1~100nm程度の非常に微細で、かつ1~100nm程度の間隔に均一に分散した第2相金属粒子を含む組織となる。

具体例をあげると、94Cu-6Pbの合金組成を有する本発明の第2相金属粒子分散型合金は、Cuの母相中に粒径約20~40nmでほぼ完全な球形を有するPb粒子が約50~80nmの間隔で分散しており、これは従来の粒子分散型合金と比較して粒子の微細さ、分散の均一性において非常に優れたものである。

本発明のCu基合金は、上記の組織を有しているため、超伝導特性が改善され、特にPb, Bi, Tl, Li, Fe量を変化させることによって T_c を自由にコントロールでき、しかも加工性が良く、冷間圧延

及び冷間線引きできることから、液体ヘリウム下で使用する機器の配線材液面レベル計等各種工業用材料として非常に有用である。特に、液体ヘリウムの液面レベル計は、そのレベルセンサーとして T_c が4.2K付近の材料が使用され、超伝導から常伝導への遷移がシャープでなければならず、本発明の合金はそれらの点において特に優れている。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。
実施例1～16、比較例1～18

表-1に示す各種組成のCu基合金をアルゴンガス雰囲気中で溶融させ、アルゴン噴出圧4.0 kg/cm²、孔径0.12mm中のルビー製紡糸ノズルより320 rpmで回転している内径500mm中の円筒ドラム内に形成された温度4℃、深さ2cmの回転冷却液体中に噴出して急冷凝固させて平均径0.1mm中の円形断面を有する細線状材料を得た。

これら細線状材料の組織観察を透過電子顕微鏡により測定した。また、機械的性質は常温においてインストロン型引張試験機を用いて測定した。

なお、超伝導遷移温度(T_c)については、試料を

クライオスタット内部に取り付け、それに希薄なヘリウムガスを充填し、液体ヘリウム中に浸漬した後、通常の四端子法により試料の電気抵抗を測定した。

また、加工製を示す線引可能な限界圧下率は、急冷凝固線材を各ダイスでの圧下率5%で、連続的に通常のダイヤモンドダイスを用いて冷間線引きし、切断の生じた線径から線引可能限界圧下率を求め、圧下率70%以上冷間線引きができたものを加工性に優れたものとした。

$$\text{ここで、圧下率とは } R.A.(\%) = \left(1 - \frac{S}{S_0}\right) \times 100$$

R.A. : 圧下率

S_0 : 線引前の急冷凝固線材の断面積(mm²)

S : 線引後の伸線材の断面積(mm²)

で表される線材の断面減少率をいう。

また、比較のため、従来技術で述べたCh. J. Raub and E. Raubらの行った実験と同様に、Cu-2Pb合金を通常の铸造法により得、さらに800℃から水中に固相焼入れした材料(比較例-1)、さ

らに500℃で10時間熱処理した材料(比較例-2)

についても検討を行った。

その結果を表-1に示す。

表-1-1

	合金組成 (原子%)	組 織		急冷凝固材 の加工性	破断強度	T_c (K)
		第2相金属 粒子の粒径 (nm)	第2相金属 粒子の間隔 (nm)		80%冷間 線引後 (kg/mm ²)	
比較例-1	98Cu-2Pb	1000~3000	2000~5000	良好	20	< 1.5
比較例-2	98Cu-2Pb	(粒界に)		加工不可能	—	1.8
		1500~6500	4000~10000			
比較例-3	99.3Cu-0.7Pb	測定できず		良好	37	< 1.5
実施例-1	96.5Cu-3.5Pb	10~35	25~50	良好	58	3.6
実施例-2	95Cu-5Pb	15~45	30~50	良好	67	5.1
比較例-4	87Cu-13Pb	250~500	800~2000	良好	24	< 1.5
実施例-3	93Cu-2Pb-5Al	30~40	35~60	良好	76	3.3
比較例-5	73Cu-2Pb-25Al	測定できず		不可能	—	< 1.5
実施例-4	91Cu-3Pb-6Si	25~40	25~70	良好	81	3.8
比較例-6	72Cu-3Pb-25Si	測定できず		不可能	—	< 1.5
実施例-5	92Cu-4Pb-4Sn	20~30	25~45	良好	90	4.6

表-1-2

	合金組成 (原子%)	組織		超伝導材料 の加工性	臨界温度 (80%冷臨 電引張 (O_c/mm^2)	Tc (K)
		第2相金属 粒子の粒径 (nm)	第2相金属 粒子の分散 (nm)			
比較例-7	78Cu-4Pb-18Sn	測定できず		加工不可能	—	< 1.5
比較例-8	99.5Cu-0.5Bi	測定できず		良好	35	< 1.5
実施例-6	99Cu-1Bi	20 ~ 50	25 ~ 45	良好	55	3.2
実施例-7	94Cu-6Bi	15 ~ 60	35 ~ 65	良好	69	3.9
比較例-9	89Cu-12Bi	200~450	400~1000	良好	20	< 1.5
比較例-10	99.4Cu-0.6Ti	測定できず		良好	33	< 1.5
実施例-8	98.5Cu-1.5Ti	25 ~ 40	30 ~ 70	良好	53	3.1
実施例-9	95Cu-5Ti	15 ~ 35	20 ~ 50	良好	59	3.6
比較例-11	85Cu-15Ti	350~600	500~1500	良好	22	< 1.5
比較例-12	99.5Cu-0.5Fe	測定できず		良好	39	< 1.5
実施例-10	99Cu-1Fe	35 ~ 60	45 ~ 85	良好	57	3.0
実施例-11	95Cu-5Fe	45 ~ 65	40 ~ 80	良好	67	3.2
比較例-13	89Cu-12Fe	300~700	500~3000	良好	28	< 1.5
比較例-14	99.4Cu-0.5Pb-0.1Bi	測定できず		良好	30	< 1.5
実施例-12	98Cu-1Pb-1Bi	40 ~ 70	50 ~ 75	良好	46	3.8

表-1-3

	合金組成 (原子%)	組織		超伝導材料 の加工性	臨界温度 (80%冷臨 電引張 (O_c/mm^2)	Tc (K)
		第2相金属 粒子の粒径 (nm)	第2相金属 粒子の分散 (nm)			
実施例-13	92Cu-5Pb-3Bi	45 ~ 65	50 ~ 65	良好	63	5.2
比較例-15	87Cu-7Pb-6Bi	500~950	1000~2500	良好	21	< 1.5
実施例-14	95Cu-3Bi-2Al	25 ~ 40	45 ~ 80	良好	72	4.1
比較例-16	72Cu-3Bi-25Al	300~500	450~2000	不可能	—	< 1.5
比較例-17	99.5Cu-0.5Li	測定できず		良好	28	< 1.5
実施例-15	98Cu-2Li	20 ~ 40	50 ~ 80	良好	51	3.4
実施例-16	95Cu-4Li	35 ~ 45	40 ~ 60	良好	63	3.9
比較例-18	87Cu-13Li	500~800	700~3200	良好	24	< 1.5

表1より明らかなごとく、実施例1、2、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16はCu中に第2相金属粒子が均一に分散し、加工性の良好な超伝導材料であるが、比較例3、8、10、12、14、17はPb、Bi、Ti、Fe、Li量が少なく、1.5KでもTcが現れず（測定装置上1.5K以下の測定はできない）、比較例4、9、11、13、15、18はPb、Bi、

Ti、Fe、Li量が多すぎて第2相金属粒子が均一に分散しにくくなり、実用に供さない材料であった。

また、実施例3~5はSi、Al、Snの添加によって、超伝導性質の低下させることなく、機械的性質を向上させることができていた。しかしながら比較例5~7、16はSi、Al、Snが適正量を超えたために、母相がCu固溶体とならず、化合物相が現れ、加工性を低下させてしまった。

また、比較例1、2は本発明と同様の組成ではあるが、第2相金属粒子の分数が悪く、特に粒界に析出しており、加工性、Tcも低く、超伝導材料としての有用性は全くなかった。

特許出願人 増 本 健
ユニチカ株式会社
代理人 児 玉 雄 三